

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl.⁴



[12]发明专利申请公开说明书

B41M 5/26
G03C 1/72
B44F 1/00

[11] CN 86 1 00977 A

CN 86 1 00977 A

[43]公开日 1988年8月6日

[21]申请号 86 1 00977

[22]申请日 86. 2. 3

[30]优先权

[32]85. 2. 5 [33]瑞士(CH) [31]515/85-7

[32]85. 2. 20 [33]瑞士(CH) [31]789/85-0

[71]申请人 希巴-盖吉股份公司

地址 瑞士巴塞尔4002

[72]发明人 海因里克·古格 尼克劳斯·布勒

弗朗茨·布里坦费尔纳

曼弗里德·霍夫曼

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利

代理部

代理人 王 杰 张元忠

[54]发明名称 激光标记着色体系

[57]摘要

一种标记高分子有机材料的方法, 此材料至少包含一种能引起颜色变化、并对辐射敏感的添加剂, 该方法包括利用一种波长在近紫外和/或可见范围和/或近红外区的激光光束作为辐射能量, 并使用至少是一种无机颜料和/或有机颜料和/或一种可溶解于聚合物的染料作为添加物。

242/8601883/08

北京市期刊登记证第1405号

权 利 要 求 书

1、 标记高分子有机材料的方法，其特征在于该材料至少含有一种能引起颜色改变的、对辐射敏感的添加物，这一方法包括利用波长在近紫外和/或可见光范围和/或近红外范围的激光光束作为辐射能量，并且使用至少一种无机颜料和/或有机颜料和/或可溶于聚合的染料作为添加物。

2、 根据权利要求1的方法，其中使用有脉冲光线的激光。

3、 根据权利要求1的方法，其中使用波长在可见光和/或近红外范围的激光光束。

4、 根据权利要求1的方法，其中使用脉冲或脉冲变换，倍频Nd:YAG激光或金属蒸汽激光。

5、 根据权利要求1的方法，其中从聚乙烯，聚丙烯，聚异丁烯，聚苯乙烯，聚氯乙烯，聚偏二氯乙烯，聚乙烯醇缩醛，聚丙烯腈，聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯，聚丁二烯、ABS或EVA共聚物、聚酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚氨酯、聚醚、聚缩醛、酚醛塑料、氨基塑料和环氧树脂中选择高分子有机材料。

6、 根据权利要求1的方法，其中高分子有机材料是一种线型聚酯、聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、ABS、一种聚缩醛、聚苯氧、聚酰胺、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯或环氧树脂。

7、 根据权利要求1的方法，其中添加物是由一系列无机颜料和偶氮、甲亚胺或甲川染料的金属络合物中挑选的含金属的颜料。

8、 根据权利要求1的方法，其中添加物是可溶于聚合物的染料和无机颜料的混合物。

9、 根据权利要求8的方法，其中二氧化钛用作无机颜料。

10、 根据权利要求1的方法，其中添加物是一种偶氮、甲亚胺、甲川、蒽醌、酞菁、花、双恶嗪、硫靛、异吲哚满、异吲哚满酮、喹吖啶酮或吡咯并吡咯颜料。

11、 根据权利要求1，应用激光标记高分子有机材料，使用了能引起颜色变化的添加物。

激 光 标 记 著 色 体 系

本发明是关于标记高分子有机物的方法和被标记的材料。

从包装报告№1单行本1981年元月第4页中介绍了，用激光光束通过辐照来刻印聚氯乙烯(PVC)塑料，这样，所用的能量引起了塑料的所刻部位机械性能的改变，或者消色。为此目的，所利用的激光器是二氧化碳激光器，它的发射光谱范围在红外区，其波长为10.6微米。

人们已知，塑料的标记部份含有填充剂，它能随所用的辐射能而改变颜色。例如，按照美国专利说明书4307047，塑料钥匙的基本组成，主要是丙烯腈——丁二烯——苯乙烯三元共聚物(ABS)，并包含有一种可变色的带色填充粉料，它对热辐射(热辐射指示剂)有反应，它们是用激光光束辐照来标记的。上述填充料被热辐照时，以人们所希望标记的形式产生了永久性的颜色改变，所用的激光是一种掺钕钇铝石榴石(Nd:YAG)激光器，其在红外区的波长是1.06微米(=1064纳米)。

最后，德国展出报告2542680发表了一种记录信息的方法。它是用乙酰基丙酮酸酯溶解在一种聚合物中，作为光吸收物质，而且用其波长在可见范围的激光光束作光源。

本发明涉及高分子有机材料的标记方法，该材料中至少有一种对辐射敏感的添加物，由它来引起颜色的变化。而本方法中，所用的作为辐射能量的激光光束其波长在近紫外和/或可见范围和/或近红外区。用作添加物的至少是一种无机颜料和/或有机颜料和/或一种聚合物可溶性的颜料。

高分子的有机材料，来源可能是天然的或合成的，例如这些材料可以是天然树脂、干性油或橡胶。然而，也可以是改性的天然材料，例如，氯化橡胶、油改性的醇酸树脂或粘胶或者是纤维素衍生物，例如乙酰基纤维素和硝化纤维素尤其是人工合成的有机聚合塑料，也就是说是由聚合、缩聚、加聚而得到的塑料。下面要特别叙述的产品属于这类塑料：聚乙烯，聚丙烯、聚异丁烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚乙烯醇缩醛、聚丙烯腈、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯或聚丁二烯以及它们的共聚物，特别是ABS或乙烯醋酸乙烯酯共聚物(EVA)；聚酯，尤其是芳香烃多元羧酸和多官能醇的高分子酯：例如，聚酰胺、聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚氨酯、聚醚如，聚苯氧、聚缩醛；甲醛和酚的缩合物(酚醛塑料)和甲醛和尿素、硫尿以及三聚氰胺的缩合物(氨基塑料)；加聚物和表氯醇和二元醇或称为环氧树脂的多元酚等缩聚物；还有用作表面涂敷树脂的聚酯，也就是饱和聚酯，例如醇酸树脂，以及不饱和聚酯，例如，马来树脂。必须强调的是，可用于本发明的化合物不仅是同样分子的组成物，而且还可以是多种塑料的混合物，以及以丁二烯为主的共缩合物和共聚物。

已溶解形式的高分子有机材料，清漆或印刷油墨的成膜物或粘合剂也是适合的，例如，亚麻子油漆、硝化纤维素、醇酸树脂、酚醛树脂、三聚氰胺树脂、丙烯酸树脂和尿素/甲醛树脂，由这些树脂得到的薄膜可以用本发明的方法刻印。在本发明的方法中，建议使用的塑料是线型聚酯、聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、ABS、聚缩醛、聚苯氧、聚酰胺、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯和环氧树脂。

能使颜色变化的合格添加物是无机颜料和有机颜料和溶于聚合物的染料，它最好是吸收近紫外区和/或可见或近红外区的光线。

“可见范围”是指0.38微米和0.78微米之间的范围。“近红

外区”是指0.78微米和2微米之间的范围。“近紫外区”是指0.25微米和0.38微米之间的范围，能在可见范围内吸收光的物质特别适合作添加物。

适合作能变色的添加物的无机颜料是白色颜料，例如，二氧化钛（锐钛矿、金红石）、氧化锌、三氧化锑、硫化锌、锌钡白、碱式碳酸铅、碱式硫酸铅或碱式硅酸铅，还有金属氧化物，例如氧化铁、氧化铬、钛酸镍锑、钛酸铬锑、锰兰、锰紫、钴青、钴铬兰、钴镍灰或者群青、普鲁士兰、铬酸铅、硫代铬酸铅、钼酸盐橙、钼酸盐红。以及金属硫化物，例如，硫化镉、二硫化砷、三硫化锑或硫代硒化镉、硅酸钴，例如钴钒兰和钴preseodyme黄，还有低富集的碳黑或石墨。

作为添加物的有机颜料例子有偶氮、甲亚胺、甲川、蒽醌、阴丹酮、皮蒽酮染料、黄烷士林、苯并蒽酮、酞菁、卟啉酮(perinone)、苝、双恶嗪、硫靛、异吲哚满酮、奎吡啉酮、吡咯并吡咯、喹啉并酞酮染料，还有金属络合物，例如偶氮、甲亚胺或甲川染料的金属络合物或偶氮化合物的金属盐。

适合的可溶于聚合物的染料，如蒽醌类分散染料，例如羟化蒽醌、氨基蒽醌、烷基氨基蒽醌、环己基氨基蒽醌、芳氨基蒽醌、羟氨基蒽醌或者苯基烷基蒽醌；以及偶氮染料的金属络合物，特别是1:2单偶氮染料的铬或钴的络合物；还有荧光染料，例如香豆素、蔡亚胺、吡唑啉、吡啶、咕吨、噻吨、恶嗪、噻嗪或苯并噻唑类的系列。

可溶于聚合物的染料最好是与填充物和/或颜料，特别与无机颜料例如二氧化钛配合起来使用。

实际上本发明的颜料或可溶于聚合物的染料可以与颜料添加物或不与颜料添加物一起使用。不过一定要注意，它们必须与所使用的高

分子材料相容的，同时也不会损害其机械性能或其他性能。

合适的颜料添加剂有至少 12 个碳原子的脂肪酸，例如硬脂酸或二十二烷酸和其酰胺，它们的盐或脂，例如硬脂酸镁、硬脂酸锌、硬脂酸铝、或二十二烷酸镁。还有季铵化合物，例如三(C₁-C₄)烷基苄基铵盐，石蜡有聚乙烯蜡。树脂酸有松香酸、松脂皂、氢化或二聚松脂、C₁₂-C₁₈ 蜡二磺酸或烷基酚。

在本发明的实践中，最好用含金属的颜料，例如无机颜料和偶氮、甲亚胺、或甲川染料的金属络合物。

同时也最好用偶氮、甲亚胺、甲川、蒽醌、酞菁、苝、双恶嗪、硫靛、异吲哚满、异吲哚满酮、奎吡啶酮、吡咯并吡咯颜料。

高分子有机材料中所含的添加剂的量从 0.001 到 10%（以所说的高分子有机材料的重量计）之间能引起颜色的改变，而最好的范围为 0.01 到 3%（以重量计）。

高分子有机材料中加入能使颜色变化的添加剂以加工压制件，是采用原来熟知的方法，例如，可以以母体混合物的形式用挤出机、轧辊机，混合和研磨机把添加剂掺合到物料中，然后将所得材料用熟知的方法例如混炼、模压、挤塑、涂敷、铸模或用注模法制成所希望的最终形式。常常希望得到非脆性或脆性降低的压制件，在加工前，在 高分子有机物中常掺合一些增塑剂。合适的增塑剂例如有磷酸酯、酞酸酯或癸二酸酯。在本发明的这一方法中，增塑剂可以在添加剂加入聚合物之前或之后掺入。

根据使用目的，高分子有机材料中，还可以加入一些物质，例如，填充料有高岭土、云母、长石、硅灰石、硅酸铝、硫酸钡、硫酸钙、石灰石、方解石和白云石，还有光稳定剂、抗氧化剂、阻燃剂、热稳定剂、玻璃纤维或在塑料加工中通常所用的加工辅助品，这些物质已

为技术人员所熟知。

为了制备适用于本发明的清漆和印刷油墨，高分子有机材料和引起颜色变化的添加剂，加入或没有再加入清漆和印刷油墨的辅助品，都要很好地分散或溶介于共同的有机溶剂或混合溶剂中。具体步骤可以是单个组分或也可以几个组分被分散或被溶解，然后再将所有组分混合，已经均匀的清漆或印刷油墨，然后用熟知的方法将其涂于基材上并烘焙干燥，这样得到的薄膜随后用本发明的方法进行标记。

利用富能源，例如激光来标记适合本发明的高分子有机材料。具体步骤包含，根据使用的图示符号，用能源对被刻印的材料面进行辐照，并随意将所述能源聚焦以得到辐照面有颜色的变化，而标记材料表面没有看到损坏。

这种能源的实例是固体脉冲激光器，如红宝石激光器或频率放大的 Nd:YAG 激光器。有增强放大器的脉冲激光器，例如脉冲染料激光器或喇曼移位器。还有脉冲变换的连续波激光器（Q-开关，模式锁定器），例如，以 CW Nd:YAG 为基础的频率放大器或 CW 离子激光器（氩、氦），以及脉冲金属蒸气激光器，例如铜蒸气激光器或金蒸气激光器，或大容量脉冲半导体激光器。

根据所利用的激光系统，脉冲值达几个焦耳，强度达到 10^{12} 瓦/厘米²，脉冲持续时间达到 10^{-16} 秒钟和频率达到 10^9 赫兹都有可能。使用的脉冲值从微焦耳到焦耳，强度从千瓦/厘米² 到 100 兆瓦/厘米²，脉冲持续时间从微秒到微微秒，以及频率从赫兹到 250 兆赫都是有利的。

最好使用有脉冲光的激光器，例如，这些激光器列于下表，其中特别好的激光器是脉冲的或脉冲变换的激光器，倍频 Nd:YAG 激光器或金属蒸气激光器，例如 Au⁺（金）或尤其是铜激光器。

下面表中，列了一些通常所用的激光器，它们可以适用于本发明的实践。

表

类型/典型的	商品型号的例子	主要波长 (次要波长) (纳米)
<u>固体脉冲激光器</u> 红宝石激光器掺 钕铝石榴石激光器 (Nd:YAG) 翠绿宝石激光器	Lasermetrics (938R6R4L-4) Quanta Ray (DCR-2A) Apollo (7562)	694(347) 1064(532, 355,266) 730-780
<u>有增强放大的脉 冲激光器</u> 例如 喇曼移位器 染料激光器	Quanta Ray (RS-1) Lambda Physik FL2002	UV-IR Ca300- 1000
<u>有脉冲变换的 CW 激光器</u> Nd:YAG (Q 开关 2W) 氩 (模式锁定)	Lasermetrics (9560 QTG) Spectra-physics	532 514.5

<u>脉冲金属蒸汽激</u> <u>光器</u>		
铜蒸气激光器	Plasma-Kinetics 751	510, 578
金蒸气激光器	Plasma-Kinetics	628
锰蒸气激光器	}oxford Laser CU25	534, 1290
铅蒸气激光器		723
半导体二极管 激光器	M/A COM 类型 LD 65	905
半导体二极管 激光器数组	STANTEL 类型 LF 100	905

实施本发明所用的激光器，是脉冲、倍频的 Nd:YAG 激光器，它的脉冲容量大约为 250 毫焦/厘米²，最大功率大约为 40 兆瓦，脉冲持续时间为 6—8 毫微秒以及频率为 20 赫 (Quanta Ray DCR-2A，从光谱物理公司得到 Mountain View 城，加利福尼亚)。

如果用铜蒸气激光器 (Plasma Kinetics 151)，进行曝光则要用脉冲容量为 250 毫焦/厘米²，最大功率大约 10 千瓦，脉冲持续时间为 30 毫微秒以及频率为 66 千赫。

激光器的参量，例如，脉冲容量和脉冲持续时间，可以很容易调节，使之尽可能地适合于带标记材料的要求。

要选择最好的辐照被长，使引起变色的添加物对光吸收最强而高分子有机材料对光很少吸收。

实施本发明，适合激光标记的有三种不同方法，掩模法、直线标

记法和点矩阵法，在上述的后二种方法中（动态聚焦），激光器最好与激光标记系统连接在一起，这样高分子有机材料就可用任何一种方式，例如，计算机程序、数字、字母和专门符号，在激光光束的投射点进行标记。

就容量和频率来挑选激光器系统，基本上取决于所用的标记方法。掩模曝光，最好选高功率和低频率的固体脉冲激光器。制作需要动力聚焦的标记，则最好选平均功率低和频率快的脉冲金属蒸气激光器或带有脉冲调节器的连续波激光器。例如在声——光术、全息术中，光束偏转可以用检流计——反射镜或多边形扫描器产生。动力聚焦制作标记有相当的灵活性，因为可以用电子仪器来制作标记。

用此发明可制作多种标记。例如：用一个视频显示部件输入文本做数字符号的变量文本编排，标准符号或专门符号如拼合文字、连体活字或频繁反复数据的测试程序，连续按件编码，输入可测变量，输入储存程序，直线标记或做装饰品。

在本发明的实施中，也可以标记多种塑料部件或模塑制件，以及清漆或印刷油墨薄膜。应用例子还可以举出：条板、板、管和型材、钥匙和涂塑电子元件。

典型应用是标记电路、印刷电路板、印刷电路，有源和无源的电子元件，封闭式的高压变压器、插座、箱、精密技术和钟表工业的机械元件、自动元件、电键盘、电子元件、电缆、管子、清漆、片材和包装纸，还有货币和保密性文件。

本发明能够制作一种抹不掉的标记，而且耐磨和耐划伤。用本发明所制得的标记也耐腐蚀、几何尺寸稳定、不变形、耐光、耐热、耐老化而且容易识别，并有很好的边缘清晰度。另外，这种标记法实际上并不损伤标记材料的机械物理性能，标记的刻痕深度取决于标记材

料，大约是1毫米。对高分子有机材料损伤极微，因此能得到的标记，而看不到表面光泽失去。

在本发明的方法中，有显著对比度的颜色变化是发生在材料于激光光束曝光的辐照区域，通常颜色变成黑色；但是也有可能引起其他颜色的变化，例如红色或黄变棕色，红或黄变白色或黑色变白色，这都取决于所用的能引起颜色变化的添加物。

实施本发明，半透明板和薄板的标记特别引人注目，其特点是，当以反射光观察时，标记是不透明，但在标记前，当用透射光观察时，在起始颜色的阴影部分变得几乎是很透明。当以反射光观察时的对比度以及透明颜色阴影部分都可以用简单的方法调节激光脉冲参量来控制。

在下列实施例中，如果不作特别说明，则所指的份数均为重量份。

实 施 例 1

a) 用粘结性粉末涂敷金属板

将清理掉油渍而没有失去光泽的，尺寸为 $40 \times 40 \times 2$ 毫米的小钢板，放入烘箱中加热到 120°C ，然后将板迅速浸入已知环氧树脂粘结粉末的流动床中3秒钟，〔例如，混合物中有38份提到过的双酚A环氧树脂以及含量为每公斤1.3当量的环氧化物，14份四溴化双酚A的含溴环氧树脂，其环氧化物的含量为每公斤2.0到2.2当量，4.5份以丙烯酸酯为主要成份的流手剂，5.8份二苯甲酮四羧酸二酐作为硬化剂，29.5份的 Al_2O_3 ， $3\text{H}_2\text{O}$ 和18.5份的石英粉作为填充剂，0.3份硅酸（高分散度硅胶Aerosil380，来自Degussa公司西德）和1.3份的咪唑作为促进剂和2份能起颜色变化的添加剂〕。这样的加热和浸渍步骤再重复一次，就能得到有光泽的防燃涂层，其

层厚为 250-400 微米。为了使之完全固化，涂敷板在 180°C 存放 15 分钟。

b) 标记

按上述 a) 中一般步骤涂敷的，并含有能使颜色变化的添加剂，色素索引颜料紫 19 (奎吡啶酮) 1.8% (以重量计) 的钢板，用 Nd:YAG 脉冲激光器的光束辐照，该激光器 (Quanta Ray DCR-2A, 从美国 Mountain View 城，光谱物理 (Spectra Physics) 公司购得) 的脉冲在波长为 0.532 微米 (倍频光束) 时为 6—8 ns (毫微秒)，脉冲容量为 120 mJ (毫焦耳)。这样在环氧树脂板上得到了一个很深的黑色标记，其表面看不到有任何损伤。

实 施 例 2

将 99.7 克的聚酞酸丁烯酯 [Crastin S600, 购自汽巴——嘉基 AG 公司，瑞士，这里缩写成 PBTP] 与 0.3 克的红色氧化铁颜料混合 [Bayferrox R140 (栗色铁 氧) 购自拜耳公司，西德，CI 颜料红 101]。该混合物在筒体温度为 250°C 的注模机中，加工成小块板，其尺寸为 4 × 5 厘米 (3 毫米厚)，模子温度为 80°C，周期 40 秒钟。这些板按上述实施例 1 b) 用 Nd:YAG 脉冲激光器辐照。这样得到的黑色标记，在老化试验机 (循环 45°) 中曝光 250 小时后没有看到颜色的变化。

实 施 例 3

按实施例 1 制备的环氧树脂板，而用 2 克的颜料黄 139 (异吡啶满) 作为改变颜色的添加物。按上述实施例 1 b) 的步骤标记成深棕色，并具有很好的对比度。

实 施 例 4

按实施例1制备的环氧树脂板，而用2克的Irgajin红BPT〔苙红 购自汽巴——嘉基公司，瑞士，CI颜料224〕作为改变颜色的添加物。按上述实施例1 b)的步骤标记成黑色，并有很好的对比度。

实 施 例 5

按实施例2制备的PBTP板，而用0.3克的铬黄颜料（铬黄GMN35，购自汽巴——嘉基公司，瑞士，CI颜料黄34）作为引起颜色改变的添加剂，按上述实施例1 b)标记成黑色，并有很好的对比度。

实 施 例 6

按实施例2的步骤，而用0.2克的镉红颜料（镉红浓缩的X—2948，购自汽巴——嘉基公司，瑞士，CI颜料红108）代替0.3克的氧化铁颜料，这样得到的PBTP板按实施例1 b)用激光辐照，可以标记出黑色，并有很好的对比度。

实 施 例 7

按实施例2制备的PBTP板，而用0.15克的钼酸盐红颜料（钼酸盐红^(R) AA-3 购自汽巴——嘉基公司，瑞士，CI颜料红104）作为引起颜色改变的添加剂，按实施例1 b)，将该板在较低强度（ ≤ 50 毫焦/厘米²）的激光光束下辐照曝光，得到了黄色标记，而在较高强度（ > 50 毫焦/厘米²）光束下曝光，则得到黑色标记。

实 施 例 8

按实施例2制备的PPTP，而用8克的三氧化铋作为引起颜色变化的添加剂，当按实施例1 b)用激光辐射曝光，则标记成黑色。

实 施 例 9

55% (以重量计)的醇酸树脂和三聚氰胺/甲醛树脂溶液30克 [67.5克60% (以重量计)的醇酸树脂二甲苯溶液 (可从拜耳公司得到，注册商标A1kydal^(R) F27)，26.4克55% (以重量计)的三聚氰胺/甲醛树脂在1:1的丁醇/二甲苯中的溶液 (可以从Casella公司中得到，注册商标为Maprenal MF590)，1.1克的二甲苯，4.0克的乙二醇，1.0克的硅油A (1%的二甲苯溶液) [可以从拜耳公司得到]和2克的甲基纤维素的混合物]，8克甲基异丁基酮以及2克钼酸红AA3 (购自汽巴——嘉基公司，瑞士，CI颜料橙104)作为引起颜色改变的添加剂，都放入有135克直径为3.5毫米的玻璃珠，并有螺旋盖的100毫升玻璃瓶中混合，该混合物在实验室的振动球磨机中分散16小时，这样得到的清漆，由普通方法用涂敷器进行涂敷，在金属和黑白对比的面板上得到一层厚为150微米的湿膜，这种板是一般涂料工业上使用的。然后将膜在130°C烘焙30分钟。这样得到的板材，按实施例1 b)辐照。在两种情况下都在板上得到了灰色标记，而表面上的漆膜没有看到任何损伤。

实 施 例 10

按上述实施例9，在金属和黑白对比的面板上制备漆膜，但用2克镉黄X—2822 (瑞士，汽巴——嘉基公司的镉颜料CI颜料黄35)

来代替2克的钼酸盐橙，按实施例1 b) 标记成黑色，并具有很好的对比度。

实 施 例 11

按上述实施例9，在金属和黑白对比的面板上制备漆膜，可用2克栗色铁 氧140M（拜耳公司的氧化铁红颜料，CI 颜料红101）来代替2克的钼酸红，按实施例1 b) 标记成灰色，并具有很好的对比度。

实 施 例 12

上述实施例9的55%（以重量计）醇酸树脂和三聚氰胺树脂溶液30克，8克的甲基异丁基酮，7.6克的二氧化钛（拜耳的二氧化钛RKB3，由拜耳公司购得，和作为引起颜色变化的添加剂钼酸红AA-3（购自汽巴——嘉基公司，瑞士）0.4克，一起放入100毫升的玻璃瓶中混合，瓶中有135克直径为3.5毫米的玻璃珠，并带有螺旋盖。这种混合物在实验室的振动球磨机中分散16小时，这样得到的清漆，用涂敷器涂敷在涂料工业习惯使用的金属和黑白对比的面板上，涂成150微米厚的湿膜，然后该膜在130°C烘烤30分钟，所得板按实施例1 b) 进行辐照，得到灰色标记。

实 施 例 13

按上述实施例12，在金属和黑白对比的面板上制备漆膜，但用2克镉黄X—2822（汽巴——嘉基公司的镉颜料，瑞士，CI 颜料黄35）来代替0.4克的钼酸盐红。按实施例1 b)，在二种板上都标记成灰色，并具很好的对比度。

实 施 例 14

按上述实施例 12，在金属和黑白对比的面板上制备漆膜，但用 2 克的栗色铁 氧 140M（拜耳公司的氧化铁红颜料）来代替 0.4 克的钼酸盐红，二种板都按实施例 1 b) 标记，则得到亮兰色并有很好的对比度。

实 施 例 15

按上述实施例 12，在金属和黑白对比的面板上制备漆膜，但用 2 克线脂黄 2648A（瑞士，汽巴——嘉基公司的蒽醌衍生物，CI 颜料黄 147）来代替 0.4 克的钼酸红，按实施例 1 b)，标记成灰色，并有很好的对比度。

实 施 例 16

按实施例 2 的步骤，完成标记是用一种波长为 355 毫微米的激光光束〔三倍频率的 Nd:YAG 激光器，Quanta Ray DCR-2A，购自美国光谱物理(Spectra physics)公司〕来代替波长为 0.532 微米的激光光束，其脉冲持续时间为 6—8 毫微秒和脉冲容量为 50 毫焦，光束是通过有 250 毫米焦距的玻璃透镜聚焦，形成一束直径为 1—2 毫米的光束，并得到了黑色标记。

实 施 例 17

按实施例 5 的步骤，用波长为 355 毫微米的激光光束来完成标记（三倍频率的 Nd:YAG 激光器，Quanta Ray DCR-2A，美国，光谱物理公司购得），其脉冲持续时间为 6—8 毫微秒，脉冲容量为

50 毫焦，光束是通过有 250 毫米焦距的玻璃透镜聚焦，提供直径为 1—2 毫米的光束，得到黑色的标记，有很好的对比度。

实 施 例 18

按实施例 7 完成标记，而辐照用波长为 355 毫微米的激光光束（三倍频率的 Nd:YAG 激光器 Quanta Ray DCR-2A，美国光谱物理公司得到，脉冲持续时间是 6—8 毫微秒，脉冲容量为 50 毫焦，光束是通过有 250 毫米焦距的玻璃透镜聚焦，提供了一束直径为 1—2 毫米的光束。得到灰色标记。

实 施 例 19

按实施例 7 完成标记，但辐照用波长为 511 和 578 毫微米的铜蒸汽激光器的激光光束，Plasma Kinetres 151，从美国等离子体动力学（Plasma Kinetics）实验室得到，其脉冲持续时间是 20—60 毫微秒，脉冲容量是 0.5 毫焦。通过有 250 毫米焦距的玻璃透镜形成一束直径为 0.5—1 毫米的光束进行辐照。在直径为 0.5 毫米的光束辐照时，得到有黄色边缘的灰色标记，而用直径为 1 毫米的光束时，则得黄色标记。

实 施 例 20

按实施例 5 完成标记，但辐照用波长为 511 和 578 毫微米的铜蒸汽激光器的激光光束，Plasma Kinetics 151，从美国等离子体动力学实验室得到，其脉冲持续时间是 20—60 毫微秒，脉冲容量是 0.5 毫焦，光束是通过有 250 毫米焦距的玻璃透镜聚焦，形成一束直径为 0.5—1 毫米的光束。PBT 板标记成灰色，并有很好的

对比度。

实 施 例 21

按实施例2完成标记，但辐照用波长为511和578毫微米的铜蒸汽激光器的激光光束，(Plasma Kinetics 151，从美国等离子体动力学实验室得到)，其脉冲持续时间是20-60毫微秒，脉冲容量是0.5毫焦。光束是通过有250毫米焦距的玻璃透镜聚焦，产生一束直径为1—2毫米的光束，PBTP板标记成黑色。

实 施 例 22

有10%醋酸乙烯酯(聚乙酸乙烯酯树脂VYNS，可从联合碳化公司得到)的PVC共聚物10份，加入混合溶剂(77份1:1的甲基乙基酮/甲基异丁基酮和10份的甲苯)进行搅拌并使之溶解，然后加入8份黄偶氮缩合颜料(米克罗夫黄33G-K，由汽巴——嘉基公司购得的，盐基颜料，CI颜料黄93)进行搅拌，随后在每分钟转速为6000转的溶解器中分散15分钟，最后得到的颜料分散液作为印刷油墨用于含白色颜料的柔软PVC片上，该PVC片含大约35%的增塑剂，此板用轮转凹版印刷刻蚀深度为4、8、15、28、40和45微米，按上述实施例1a)的方法标记成灰色，并具有很好的对比度。

实 施 例 23

99.7克的丙烯酸/丁二烯、苯乙烯(Terluran 84BS，从BASF公司得到，西德)与0.3克红色氧化铁颜料混合(栗色铁 氧140，可从拜耳公司得到，CI颜料红101)，混合物在注模机中加工成尺寸为4×5厘米(厚度3毫米)的小板，注模机的筒体温度为

200°—230°C。按实施例1 b)，用Nd:YAG脉冲激光器辐照这些板，得到黑色标记，并有很好的对比度。

实 施 例 24

按实施例2制得的PBTP板，要用0.15克的铜酞菁颜料（米克罗夫（Microlith）绿G-FP，由汽巴——嘉基公司得到，瑞士，盐基颜料CI颜料绿7）作颜色改变的添加物。通过主频率（1064微米）的Nd:YAG激光（Quanta Ray DCR-2A，可从美国光谱物理公司得到）标记成黑色，脉冲持续时间是6—8毫微秒、脉冲容量是250毫焦。

实 施 例 25

按实施例24得到的PBTP板，但含有0.3克富勒斯塔（Filester）黄2648A（蒽醌衍生物，由汽巴——嘉基公司获得，瑞士，CI颜料黄147）作为引起颜色变化的添加物。该板标记成黑色，并有很好的对比度。脉冲容量是500毫焦而不是250毫焦。

实 施 例 26

按实施例24的步骤，PBTP板用波长为511和578毫微米的铜蒸汽激光器的激光光束辐照（Plasma Kinetics 151，可从等离子体动力学实验室得到，美国），脉冲持续时间是20—60毫微秒，脉冲容量是0.5毫焦。光束是通过有250毫米焦距的玻璃透镜聚焦，产生一束直径为0.5毫米的光束并制得了黑色标记。

实 施 例 27

99.7 克的聚碳酸(马克罗纶 [Makrolan] 2800, 由拜耳公司得到, 西德) 与 0.3 克的黄镉颜料混合(镉黄 X-2822 由汽巴—嘉基公司得到, 瑞士 C.I. 颜料黄 35), 混合物在注模机中加工成尺寸为 4 × 5 厘米(厚度为 3 毫米) 的小板, 该机的筒体温度为 260° — 280°C。这些板按实施例 1 b) 用 Nd:YAG 脉冲激光辐照, 得到黑色标记, 有好的对比度。

实 施 例 28

99.7 克的聚氧化甲烯(Hostaforan C 9020, 从 Hoechst 公司得到, 西德) 与 0.3 克黄颜料(富勒斯培 黄 2648 A, 从瑞士的汽巴——嘉基公司得到, C.I. 颜料黄 147), 混合物在注模机中加工成尺寸为 4 × 5 厘米(厚 3 毫米) 的小板, 该注模机的筒体温度为 190° — 210°C, 这些板按实施例 1 b) 用 Nd:YAG 脉冲激光辐照, 得到黑色标记, 并有好的对比度。

实 施 例 29

99.7 克的高密度聚乙烯(Lupolen 1030K, 由 BASF 公司得到, 西德) 与 0.3 克的红色氧化铁颜料混合(栗色铁 氧 140, 可由拜耳公司得到 C.I. 颜料红 101)。混合物在注模机中加工成尺寸为 4 × 5 厘米(厚 3 毫米) 的小板, 该注模机的筒体温度为 190° — 230°C。这些板按实施例 1 b) 用 Nd:YAG 脉冲激光辐照, 得到黑色标记, 并有很好的对比度。

实 施 例 30

99.7 克的聚酰胺 12 (Vestamid L 190) 可以从 (Hills 化

工厂得到，西德)与0.3克黄色蒽醌颜料(富勒斯塔Filester)黄2648A，购自汽巴——嘉基公司，瑞士C.I.颜料黄147)混合，混合物在注模机中加工成4×5厘米(厚3毫米)尺寸的小板，该注模机的筒体温度为210°—250°C，这些板按实施例1b)用Nd:YAG脉冲激光辐照，并得到黑色标记，有很好的对比度。

实 施 例 31

99.7克的聚酰胺66(Ulframid A3K，从BASF公司得到，西德)与0.3克的黄色蒽醌颜料(富勒斯塔黄2648A，从汽巴——嘉基公司得到，瑞士C.I.颜料黄147)混和，混合物在注模机中加工成4×5厘米(厚3毫米)大小的小板，该注模机的筒体温度为250°—280°C。这些板按实施例1b)，用Nd:YAG脉冲激光辐照，得到黑色标起，有很好的对比度。

实 施 例 32

100克的聚氯乙烯(Vestolifes 6558，从Hills化工厂得到，西德)，1.2克的Irgastab 17M(丁基亭硫稳定剂可从汽巴——嘉基公司得到，瑞士)，0.4克的Irgawox 361(润滑剂，丙三醇单油酸酯从汽巴——嘉基公司得到，瑞士)和0.2克蜡E(由Hoechst公司得到，西德)与0.3克黄色蒽醌颜料混合(富勒斯塔黄2648A，从汽巴——嘉基公司得到，瑞士，C.I.颜料黄147)。该混合物在双辊研磨机中滚轧8分钟，温度是160°C。然后将有色的硬PVC片从轧辊上剥下来，并在多层压机中，160°C时压制5分钟，这样得到的板按实施例1b)，用Nd:YAG脉冲激光辐照，得到了黑色标记，并有好的对比度。

实 施 例 33

99.7 克聚苯乙烯(聚苯乙烯 143E, 从 BASF 公司得到, 西德)与 0.3 克红色氧化铁颜料混合(栗色铁 氧 140, 从拜耳公司得到, C.I. 颜料红 101), 混合物在注模机中加工成 4×5 厘米(厚 3 毫米)大小的小板, 该注模机的筒体温度为 200°—240°C。这些板按照实施例 1 b) 用 Nd:YAG 脉冲激光辐照。得到黑色标记, 并有好的对比度。

实 施 例 34

环氧组份着色, 可用 85 克碱性的环氧树脂 AY105 (从汽巴——嘉基公司得到, 瑞士), 1.5 克黄色偶氮缩合颜料(Cromophthal 黄 3G, C.I. 颜料黄 93) 和 13.5 克红偶氮缩合颜料(Cromophthal 红 G, C.I. 颜料红 220, 二者都由汽巴——嘉基公司得到, 瑞士) 制成有色浆糊。这种浆糊 1 克与 24 克脂肪酸胺 HY956 (从汽巴——嘉基公司得到, 瑞士) 和 100 克碱性环氧树脂 AY105 (从汽巴——嘉基公司得到, 瑞士) 混合并浇铸成 1 毫米板, 然后将这些板在 40°—50°C 固化 3—4 小时。按实施例 1 b), 只是用脉冲容量是 1 毫焦的激光光束来辐照这些板, 而光束是通过有 250 毫米焦距的玻璃透镜聚焦, 提供的光束直径为 0.5 毫米。当以正常的观察方向观察有, 所得标记呈现黑色, 不过, 对着光源观察时, 出现了透明的浅黄色。

实 施 例 35

65 克稳定的聚氯乙烯, 35 克酞酸二辛酯和 0.2 克 1,4-二酮-3,6-二-对氯苯基吡咯并[3,4-c]吡咯(根据美国专利

说明书 4415685) 在一起搅拌, 并在 160°C 双辊研磨机中滚轧 7 分钟。然后将得到的红色片, 按实施例 1 b), 用 Nd:YAG 脉冲激光进行辐照, 得到黑色标记, 并有好的对比度。

实 施 例 36

99.7 克三聚氰胺树脂 (Melopas N37601 从瑞士汽巴——嘉基公司得到) 与 0.3 克经色氧化铁颜料混合 (栗色铁 氧 140, 从拜耳公司得到, C.I. 颜料红 101), 然后将此混合物在注模机中加工成 4×5 厘米 (厚 3 毫米) 大小的小板。该注模机筒体温度为 95°C , 模具温度为 170°C , 周期 35 秒。这些板按实施例 1 b) 用 Nd:YAG 脉冲激光辐照, 得到灰色标记, 并有好的对比度。

实 施 例 37

98 克细粒的聚碳酸酸 (Lexan 101-111, 从荷兰通用电气塑料 (General Electric Plastics BV) 公司得到) 与 0.25 克可溶性的蒽醌染料和 1.5 克 TiO_2 (类型 CL220 从 Kronos Titcem GmbH 公司得到) 混和后干燥 10 分钟, 在筒体温度 310°C 和模具温度 80°C 时混合物用注模法模压, 研磨后并在同样条件下铸成 1.5×6.5 厘米 (厚 1.5 毫米) 大小的板, 这种板按实施例 1 b), 用激光光束辐照, 则得到了黑色标记, 并有好的对比度。